管线钢氢脆研究现状及进展

封 辉，池 强，吉玲康，李 鹤，杨 坤

（中国石油集团石油管工程技术研究院 石油管材及装备材料服役行为与结构安全国家重点实验室， 西安 710077）

摘要：本文从管线钢的氢脆现象、氢脆影响因素以及氢脆机理和研究方法等方面综述了管线钢氢脆的研究现状和进展。介绍其他相关领域研究氢影响材料性能的先进方法及手段，期望管线钢领域借鉴相应的研究方法以明确氢对管线钢性能的影响规律及作用机制，为提出有效的氢脆问题解决方案提供依据，从而保障油气输送管道的安全运行。

关键词：管线钢、氢脆、韧性、夹杂、位错

中图分类号：TG142　　　　**文献标识码**：A

Research and Development of Hydrogen Embrittlement of Pipeline Steel

FENG Hui, CHI Qiang, JI Lingkang, LI He, YANG Kun

(1 Tubular Goods Research Institute of China National Petroleum Corporation

2 State Key Laboratory for Performance and Structural Safety of Oil Industry Equipment Materials, Xi'an, ShaanXi, China)

Abstract: The research and development of hydrogen embrittlement of pipeline steel were discussed in this paper by illustrating the hydrogen embrittlement phenomenon, influence factors, mechanism and research technique of hydrogen embrittlement. The aim of the present study is to offer some new technologies used in other areas for the study in pipeline area to consult on the basis of the research and development of hydrogen embrittlement of pipeline steel, expecting that the new technologies could be helpful to discover the influence and the mechanism. Thus, precautionary solutions for hydrogen embrittlement of pipelines could be derived subsequently, guaranteeing the safe operation of the pipelines.

Keywords: pipeline steel, hydrogen embrittlement, ductility, inclusions, dislocation

1 前言

伴随我国油气输送管道建设不断发展，管道安全运行面临的挑战也越来越大，其中氢脆导致的管线钢失效问题引起越来越多的关注。在管线钢生产过程中，酸洗、焊接等工艺均不同程度地引入氢[1-3]，另一方面，在管道运行过程中通常采用阴极保护抑制管道材料的腐蚀，然而阴极保护不当或外加干扰电流会造成管道材料过保护，导致阴极过量析氢产生氢脆[4-6]，从而降低管道材料的性能，引起断裂事故。众多学者对管线钢氢脆问题进行了深入研究，本文在此基础上从管线钢氢脆的影响因素以及氢脆机理和研究方法等方面阐述管线钢氢脆问题的研究现状及进展。

2. 管线钢的氢脆

氢脆是指氢进入到金属中以后与金属基体发生交互作用，引起韧性和塑性等力学性能下降，致使材料脆断或开裂的现象。根据前人的研究成果及氢脆研究的发展过程，可以把管线钢氢脆分为氢致塑性损减、氢鼓泡和氢致裂纹等几种类型[7-10]。其中氢致塑性损减是指氢以原子态或离子态固溶于管线钢中，在位错和微小间隙处集聚而达到过饱和状态，从而使材料塑性降低的现象，一般认为，在材料尚未发生脆化之前，通过脱氢处理可以一定程度上回复材料的力学性能；氢鼓泡和氢致裂纹是指原子氢进入到材料当中以后，在材料的微缝隙、气孔、夹杂物等结构缺陷处不断积聚，其中一部分原子氢复合成分子氢，随着时间的延长，积聚的大量原子氢，分子氢会造成该局部区域很高的氢压，从而引起表面产生鼓泡或在材料内部形成裂纹的现象，在此情况下，金属材料的机械强度受到永久性破坏，一般不可恢复。

研究人员对管线钢氢脆现象进行了大量研究，在不同钢级管线钢中发现了氢致塑性损减现象。赵颖[9]研究了 X70 管线钢充氢后力学行为的变化，结果表明充氢对 X70 管线钢的强度没有显著的影响，主要降低了材料的塑性，从而降低了材料的断裂延性和断裂强度；对于更高钢级的 X80、X100 管线钢，文献[11, 12]研究了充氢对其应力应变曲线的影响，发现了类似的现象，即充氢对强度没有显著影响，而明显降低材料的塑性。充氢对管线钢断口形貌还有较大影响，与未充氢试样相比，充氢后的断口以韧窝为主要特征，但韧窝直径变小，断裂机制以撕裂棱和准解理平面为主要特征[9]。Chatzidouros 等[13]对比了 X52、X65 和 X70 三种管线钢原位充氢前后断裂韧性的变化，发现充氢后 X65 断裂韧性降低最显著，而 X52 断裂韧性变化最小。此外，Wang 等[14]研究了 X70 管线钢在 H_2S 环境中拉伸和冲击性能变化，结果发现材料强度、面缩和冲击功均明显降低，但是释放氢后，材料性能得到一定程度的恢复。

对于管线钢氢致裂纹和氢鼓泡现象，相关文献报道主要集中在形貌观察和影响因素分析。王萍等[10]通过电化学充氢法研究了 X80 管线钢氢致裂纹和氢鼓泡的种类及特征，结果表明：随充氢时间的延长和电流密度的增大，氢鼓泡的密度逐渐增大，体积先增大后趋于稳定；形成的氢致裂纹主要呈阶梯状，由直线型裂纹和“S 型裂纹”组成，多以穿晶方式扩展，

裂纹尖端沿着晶界萌生；张涛等[15]研究了 X80 管线钢在土壤模拟溶液中的氢致开裂行为，发现非金属夹杂及表面点蚀坑促进了氢致裂纹的萌生，充氢后试样发生穿晶断裂。随着充氢时间的增加，断口由韧性断裂转变为脆性断裂，氢致裂纹敏感性增高；杨静等[16]研究了 X65 管线钢的抗氢致开裂性能，认为成分偏析是导致材料抗氢致开裂性能下降的主要因素，马氏体和奥氏体组成的硬组织带是形成台阶状裂纹的直接原因，管线钢的抗氢致开裂性能与组织均匀程度密切相关； 王斌等[17]研究了 X100 管线钢焊接接头的抗氢致裂纹性能，发现焊接接头氢致开裂敏感性较高，焊缝金属中的非金属夹杂物及硬脆 M/A 组元与基体之间的界面和应力导致氢致裂纹的萌生，并沿粗大的贝氏体晶粒扩展；镇凡等[18]发现 X120 管线实验钢氢致裂纹一般都从非金属夹杂物处萌生扩展，并互相交叉连接，其夹杂物级别越高，非金属夹杂物数量越多，氢致裂纹敏感性也越大。

通常认为，金属材料强度高于 700 MPa 才会表现出明显的氢脆敏感性，但是从文献报道结果来看，氢对钢级较低的 X65、X52 管线钢性能也有较大影响，说明管线钢氢脆问题普遍存在。

3. 管线钢氢脆的影响因素

管线钢中夹杂物的数量、形态、尺寸及分布对管线钢氢脆敏感性有较大影响，其夹杂物数量越多，发生氢致裂纹的可能性越高。Mohtadi 等[19]指出条状 MnS 夹杂极易形成氢致裂纹，而 Cheng 等[5]研究发现在电化学充氢条件下，富 Si 和富 Al 的氧化物先于 MnS 夹杂萌生氢致裂纹，并且氢致裂纹极易在氧化铝夹杂间扩展，形成长条裂纹。此外，Mn 和 P 的偏析形成带状组织，促进氢致裂纹的形成。氢致裂纹还与管线钢微观组织有关，M/A 岛、晶界、析出相、位错等均可成为氢的陷阱，如果氢陷阱内氢的浓度超过裂纹起始的临界点，则会诱发氢致裂纹。Torres 等[20]研究了热处理对 X70 管线钢氢脆敏感性的影响发现，相对于回火态，淬火态氢脆敏感性更高；Arafin 等[21]对比了 X80 及 X100 的氢脆敏感性发现，氢致裂纹更容易在脆性组织中形成及扩展，相较于铁素体，贝氏体和马氏体的氢脆敏感性更高。有研究发现[22]，与基体相比，焊缝组织具有更高的氢捕获能力，更容易形成氢致裂纹。细晶粒组织是抗氢致裂纹理想组织，因为更多的晶界可成为氢的捕获点，降低了局部氢压，不易形成氢致裂纹，具有低位错密度的粗晶粒增加了裂纹尖端应力集中区的氢聚集，促进氢致裂纹形成。

除了材料因素，氢含量以及环境因素对管线钢的氢脆都有较大影响。合金在不同的氢压，不同温度下进行不同时间的气相热充氢，或在不同的电流密度下电解充氢不同时间，以及充氢后放置不同的时间都会导致其中的氢含量不同。许多研究结果表明，合金的氢脆敏感性随其含氢量的增加而增大并且还存在一定的上、下限值。但若氢量超过一定限度，则氢脆敏感性随氢的变化很小，甚至不再改变；而低于某一含量则合金不表现出氢脆[23, 24]。王涛[25]研究 X80 氢脆敏感性时发现，动态充氢断口同时出现韧窝、准解理和解理断口形貌，随试样

中氢含量增加，韧窝尺寸变小、变浅，断口表面变平整，解理断裂所占的比重变大，断口以准解理、解理断裂为主。

温度会影响氢的扩散系数以及在管线钢中的溶解度，随温度升高，氢扩散系数升高，但是溶解度下降。此外，温度对于氢与位错的交互作用影响很大。温度高时，氢扩散过快，使得位错捕捉到氢的能力下降，氢浓度达不到临界值，温度低时，氢的扩散系数很小，在形变过程中氢来不及扩散富集，也不会造成氢脆。所以，只有在一定的温度范围内合金才会有氢脆敏感性。陈富强[10]采用电化学方法测试了不同温度下氢在 X80 管线钢中的扩散系数，认为在较高的温度下，材料内部氢含量较高，氢脆敏感性大。吴辉[26]通过研究也发现，与室温相比，X52 管线钢在实验温度为 50℃时氢脆敏感性更高。

由于氢的扩散过程控制着合金的氢损伤进程，因而应变速率对合金的氢损伤有很大的影响。合金受力变形时，其中的位错运动与氢的扩散相互影响。当应变速率较低时，氢在晶格内的扩散先于位错运动，这样有助于氢在位错密集处的聚集[27]；当应变速率高于氢在金属内的扩散时，氢不会在位错密集处聚集，从而达不到临界氢浓度，从而不会表现出氢脆[24]。李轩[28]研究了 X52 和 X80 管线钢残余应力状态对氢脆敏感性的影响，发现管线钢固有氢脆敏感性越高，残余应力的影响越为显著。此外，外加阴极电位、介质 pH 值等参数对管线钢氢脆有显著影响，外加阴极电位越负，电化学充氢介质 pH 越低，进入材料内部的氢就越多，其氢脆敏感性就越高[12, 29-31]。

4. 氢脆机理及研究方法

4.1 氢脆机理

关于氢进入金属，在金属中存在形态、迁移与聚集过程，以及氢引起材料的力学性能的变化已逐步形成一致的观点，但对于氢如何引起这些变化及氢脆发生的过程，研究人员却有着不同的看法。目前，氢脆理论主要包括：氢压理论、氢降低结合力理论、氢致相变理论、氢致局部塑形变形理论[32-34]。目前尚没有完整的理论能够解释所有氢脆现象。

其中氢压理论更适用于解释无外力下氢诱发裂纹的现象，金属中过饱和的氢在不均匀处结合成分子氢，随氢浓度在该处升高，该处的压力也升高。当该处氢压达到材料的屈服强度时，产生局部的塑性变形，如缺陷在试样表层，则会使表层鼓起，形成氢气泡。当氢压等于原子键合力时就会产生微裂纹，称氢致裂纹[32]。但是有研究发现，即使在很高的浓度下，大多数的氢仍保持原子状态，对氢压理论提出质疑[35]。

氢降低结合力理论认为[33]，氢原子进入过渡金属后，氢的 1s 电子进入金属中的 d 导带，增大原子间排斥力，使原子键合力下降，从而导致了氢脆。然而这一理论到目前为止还没有足够的直接或间接的实验证据[36]。

氢致局部塑性变形理论认为氢促进微观局部塑性变形是导致合金在较低应力下发生变形和断裂的原因，并认为该作用源于氢促进位错的萌生及运动，众多研究人员证实了氢促进微观局部塑性变形的现象[37, 38]。氢致局部塑性变形理论是近些年来氢脆理论的研究热点，